

Alexander Wilting

**Dinukleare Rhenium- und
3d-Metallkomplexe mit
protonresponsiven Liganden
in der elektrokatalytischen
CO₂-Reduktion**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag





Dinukleare Rhenium- und 3d-Metallkomplexe mit protonresponsiven Liganden
in der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion





Dinukleare Rhenium- und 3d-Metallkomplexe mit protonresponsiven Liganden in der elektrokatalytischen CO₂- Reduktion



Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von Alexander Wilting

aus Schmalleberg

Göttingen, 2017



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2018

Zagl.: Göttingen, Univ., Diss., 2017

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2018

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9788-2

eISBN 978-3-7369-8788-3



Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Inke Siewert, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Franc Meyer, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Christian Jooß, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent/in: Prof. Dr. Inke Siewert, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Korreferent/in: Prof. Dr. Franc Meyer, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Christian Jooß, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik

Prof. Dr. Ricardo Mata, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Dirk Schwarzer, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie

Jun.-Prof. Dr. Selvan Demir, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2017 (9.00 Uhr)





Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen	11
1.2. Der protonengekoppelte Elektronentransfer (<i>PCET</i>).....	11
1.2.1. Elektrochemische Messungen zur Untersuchung von Redoxreaktionen	13
1.2.2. <i>PCET</i> von Übergangsmetallkomplexen	15
1.3. Anwendungen von <i>PCET</i> -Reaktionen in der Katalyse.....	21
1.3.1. Beschreibung von Elektrokatalysatoren zur CO ₂ -Reduktion mittels elektrochemischen Messungen	22
1.3.2. Elektrokatalysatoren für die CO ₂ -Reduktion basierend auf 3d-Metallkomplexen	24
1.3.3. Die <i>fac</i> -[Re ^I (CO) ₃ Cl(L ^{NN})]-Komplexe.....	27
2. Aufgabenstellung	33
3. Ergebnisse und Diskussion.....	35
3.1. Synthese der potentiellen Liganden.....	35
3.1.1. Synthese phenolbasierter Liganden mit zwei benachbarten Bindungsstellen	35
3.1.2. HL ^b : Molekülstruktur im Festkörper und dynamisches Verhalten in Lösung ...	36
3.1.3. Synthese naphthalindiolbasierter Liganden mit zwei benachbarten Bindungsstellen	40
3.2. Komplexe mit 3d-Metallionen.....	42
3.2.1. Kupfer- und Zinkkomplexe	42
3.2.1.4. <i>PCET</i> -Reaktion	49
3.2.2. Kobalt- und Eisenkomplexe	54
3.3. Nachweis und Quantifizierung der Reduktionsprodukte der elektro-katalytischen CO ₂ -Reduktion.....	59
3.3.1. Ein einfacher Nachweis von CO mittels modifizierten Myoglobin-Test	59
3.3.2. Nachweis von CO und H ₂ mittels der Gaschromatographie (GC)	59
3.3.3. Quantifizierung von Formaldehyd und Ameisensäure über die Stichprobe mit Chromotropsäure.....	60
3.3.4. <i>CPE</i> -Experimente in deuterierten Lösungsmitteln.....	61
3.3.5. IR-SEC-Experimente in MeCN unter CO ₂ -Atmosphäre.....	61
3.4. Elektrokatalytische CO ₂ -Reduktion.....	62
3.4.1. Kobalt- und Eisenkomplexe	62
3.5. Rheniumkomplexe	66



3.5.1. Synthese und Charakterisierung	66
3.5.2. Optische Spektroskopie.....	68
3.5.3. Elektrochemische Charakterisierung	70
3.5.4. CO ₂ -Reduktionskatalysatoren der ersten Generation	81
3.5.5. CO ₂ -Reduktionskatalysatoren der zweiten Generation: Unterdrückung der unproduktiven NH-Bindungsspaltung	88
3.5.6. Ausblick auf Rheniumkomplexe der dritten Generation	93
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	95
5. Experimentelles	98
5.1. Allgemeine Erörterungen	98
5.2. Ligandsynthesen.....	100
5.2.1. Synthese von 5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethoxymethoxy)-1,3-(dipinacolboron-2-yl)benzol (2).....	100
5.2.2. Synthese der geschützten Ligandvorstufen 4a-c	100
5.2.3. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)phenol (HL^a):	102
5.2.4. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol (HL^b)	103
5.2.5. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1-(methyl)1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol (HL^c).....	104
5.2.6. Synthese der Ligandvorstufen 6a-c	104
5.2.7. Synthese von 8-(Hydroxy)-2,7-bis(6-(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)1-naphthol (H₂L^d).....	106
5.2.8. Synthese von 8-(Hydroxy)-2,7-bis(6-(1-(methyl)1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)1-naphthol (H₂L^f)	107
5.3. Komplexsynthesen	107
5.3.1. Synthese der Zinkkomplexe I , II und III	107
5.3.2. Synthese der Kupferkomplexe IV , V und VI	109
5.3.3. Synthese der Rheniumkomplexe VII , VIII und IX	110
5.3.4. Synthese der Kobaltkomplexe X und XI	111
5.3.5. Synthese der Eisenkomplexe XII , XIII und XIV	111
5.4. Experimentelle Angaben	112
5.4.1. IR-SEC-Messungen	112
5.4.2. CPE-Experimente zur CO ₂ -Reduktion	112
5.5. Kristallographische Daten	114



6. Anhang	117
6.1. Ergänzende Abbildungen und Diskussionen	117
6.1.1. Diskussion der katalytischen Aktivität von VII und VIII bezüglich einer Auftragung von i_c/i_p gegen $v^{-1/2}$	125
6.2. Abkürzungsverzeichnis	127
6.3. Übersicht über alle nummerierten Verbindungen	130
7. Wissenschaftliche Beiträge	132
8. Literaturverzeichnis	133



1. Einleitung

1.1. Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen

Diverse Metalloenzyme ermöglichen die Aktivierung und Umwandlung kleiner Moleküle durch ein Zusammenspiel von zwei oder mehreren benachbarten Metallionen im aktiven Zentrum eines solchen Proteins. Solche Enzyme zeigen interessante Eigenschaften, die in analogen einkernigen Systemen nicht oder nur unzureichend auftreten.^[1] Beispiele, bei denen die Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen erst Transformationen ermöglichen, sind die Oxidation von Methan durch Methan-Monooxygenasen^[2] sowie die Hydrolyse von Phosphorsäureestern durch Phosphatasen^[3]. Weiterhin wird im Bereich biologischer Redoxtransformationen die Kopplung von Elektronen- und Protonenbewegung ausgenutzt, ein dort verbreitetes Konzept, welches im Folgenden näher diskutiert wird.

1.2. Der protonengekoppelte Elektronentransfer (*PCET*)

In der Biologie sind *PCET*-Reaktionen allgegenwärtig.^[4] Vor allem im Bereich bioenergetischer Reaktionen durch Metalloenzyme spielt der *PCET* eine wichtige Rolle. Das Zusammenspiel aus Elektronen- und Protonentransfer ermöglicht erst diverse Redoxtransformationen, wie z.B. die Oxidation von H₂O durch das Photosystem II, die Oxidation von H₂ durch Hydrogenasen, die Reduktion von O₂ der Cytochrom-*c*-Oxidase oder die Fixierung von N₂ durch Nitrogenasen.

Das Photosystem II, als das Musterbeispiel für *PCET*-Reaktionen in der Biologie, vollzieht die lichtgetriebene Wasseroxidation an einem Calcium-Mangan-Oxo-Komplex (*Oxygen-Evolving-Complex*, *OEC*).^[5] Lichtanregung eines Chlorophyllmoleküls (P₆₈₀) und das Auslösen dieses Zustandes durch ein gebundenes Plastochinon (Q_a) ermöglicht eine Ladungstrennung: ${}^{-}\text{Q}_a\text{-P}_{680}^{+}$. Ein anschließender ET von einem Tyrosin (TyrOH), gekoppelt an die Übertragung des Protons an einen benachbarten Histidinrest (His₁₉₀), bildet ein Tyrosinradikal. Eine Reaktion, die als *PCET*, unter Beteiligung mehrerer Zentren, beschrieben werden kann: ${}^{-}\text{Q}_a\text{-P}_{680}^{+} + \text{TyrOH} + \text{His}_{190} \rightarrow {}^{-}\text{Q}_a\text{-P}_{680} + \text{TyrO}^{\cdot} + \text{H-His}_{190}^{+}$. Das Tyrosinradikal ist das Oxidationsäquivalent für die Oxidation des *OEC* über mehrere ET- und PT-Schritte. Die schrittweise Oxidation der Mangan-Zentren des *OEC* über *PCET*- bzw. Redoxreaktionen, veranschaulicht in dem sogenannten KOK-Zyklus (Abbildung 1), bewirkt die Freisetzung von Sauerstoff. Insgesamt verhindern *PCET*-Schritte in der Photosynthese die Akkumulation an Ladungen und ermöglichen auf diese Weise einen Reaktionsweg über das Angleichen der Redoxpotentiale des *OEC*.^[6] Das Ausnutzen von *PCET*-Reaktionen gilt natürlich nicht nur in der Natur, sondern auch in molekularen Komplexen.

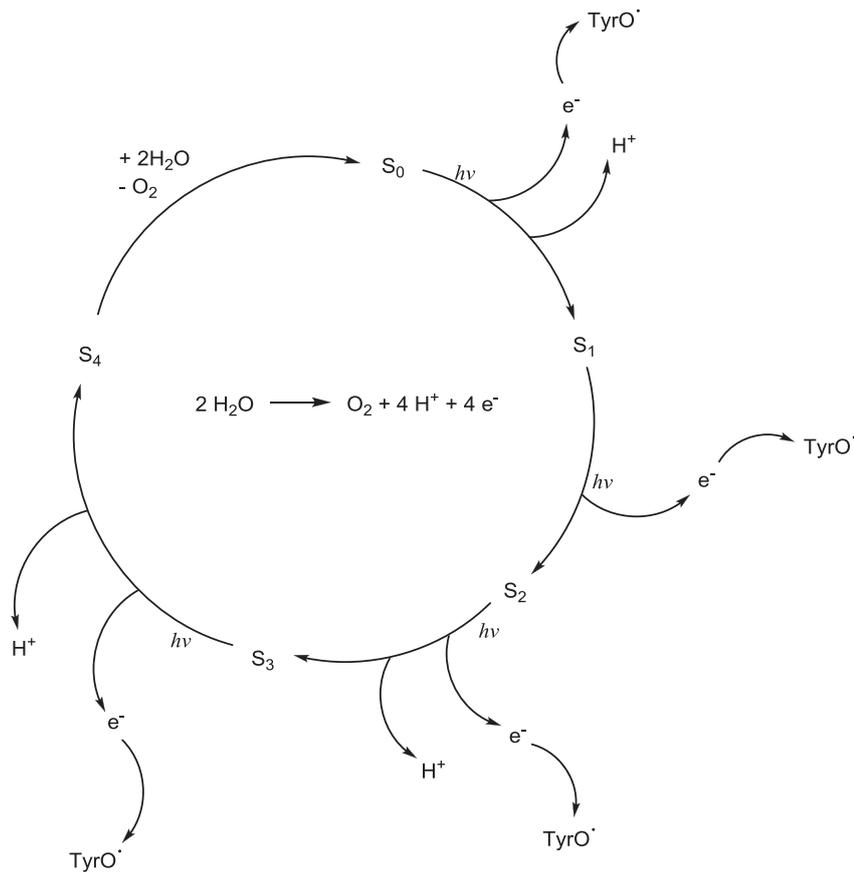
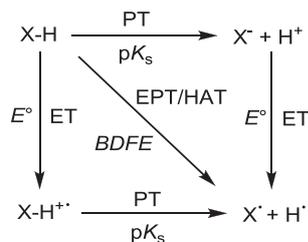


Abbildung 1: Die Sauerstoffentwicklung im OEC nach dem Kok-Zyklus mit dem Fokus auf den PT- und ET-Schritten.^[5]

Mittlerweile wird der Begriff protonengekoppelter Elektronentransfer (*PCET*) in einem sehr breiten Kontext verwendet, und zwar zur Beschreibung von Reaktionen, bei denen es zur Übertragung von Elektronen und Protonen kommt, ohne sich dabei auf einen möglichen Mechanismus zu beziehen.^[5] Der gekoppelte Transfer von Elektron und Proton kann über einen konzertierten Mechanismus oder eine Sequenz aus Elektronentransfer (ET) und Protonentransfer (PT) ablaufen. Ein simultaner Transfer von Elektron und Proton bedingt, dass kein diskretes Intermediat aus ET oder PT im Gleichgewicht mit der Umgebung gebildet wird. Zwei Szenarien werden in diesem Fall in der Literatur unterschieden: Im Fall des H-Atomtransfers (HAT) stammen sowohl das übertragene Elektron sowie das übertragene Proton von derselben Bindung eines Reaktanden, beim konzertierten Elektron- und Protontransfer (EPT) erfolgt der Transfer von Elektron und Proton ausgehend von unterschiedlichen Orbitalen. Eine klare Abgrenzung zwischen einer EPT- und einer HAT-Reaktion kann schwierig sein.^[5]



Schema 1: Thermodynamisches Quadratschema für eine $1e^-/1\text{H}^+$ -PCET-Reaktion.^[7]

PCET-Reaktionen werden üblicherweise mittels eines thermodynamischen Quadratschemas veranschaulicht (Schema 1). Die waagerechten Pfeile kennzeichnen den Protonentransfer,

beschrieben über die Dissoziationskonstante (K_s) und die senkrechten Pfeile den Elektronentransfer, beschrieben über das Redoxpotential (E°). Entsprechend wird ein konzertierter Reaktionsweg auf der Diagonalen dargestellt, beschreibbar über die freie Bindungsdissoziationsenergie ($BDFE$). Nach BORDWELL, TILSET und PARKER kann die $BDFE$ des konzertierten Schrittes über E° und K_s der Einzelschritte berechnet werden (Gleichung 1).^[8]

$$BDFE = 2.301RTpK_s + FE^\circ + c_G \quad (1)$$

R ist die Gaskonstante, T die Temperatur, F die FARADAY-Konstante und c_G eine von den Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Referenzelektrode abhängige, aber von der Art der Reaktanden unabhängige Konstante. Wird eine große Verschiebung des Redoxpotentials durch Deprotonierung bzw. eine starke Abhängigkeit des pK_s -Wertes vom Oxidationszustand des Metallions beobachtet, sind die Intermediate eines stufenweisen Reaktionspfads instabil und ein konzertierter Mechanismus begünstigt.^[9]

1.2.1. Elektrochemische Messungen zur Untersuchung von Redoxreaktionen

Die Elektrochemie bietet eine Reihe an nützlichen Werkzeugen wie die Cyclovoltammetrie (CV), die rotierende Scheibenelektrode, elektrochemische Impedanz-Messungen oder die Spektroelektrochemie zur Studie von *PCET*- bzw. Redoxreaktionen.

Abbildung 2 zeigt ein typisches Cylovoltammogramm einer Verbindung P, welche eine reversible Ein-Elektronenreduktion zu einer Verbindung Q eingeht.^[10] An einer Arbeitselektrode wird ein Potential, beginnend bei E_{Start} , angelegt, dieses linear bis zu einem Grenzwert E_λ erhöht und dort die Messrichtung umgekehrt. Der gemessene Strom ist abhängig von zwei Parametern: i) Dem Elektronentransfer zwischen Elektrode und Analyten (beschrieben über eine intrinsische Geschwindigkeitskonstante k°) und ii) Dem Transport des Analyten zur Elektrodenoberfläche (beschrieben über einen Koeffizienten für den Massetransport m_T).^[11]

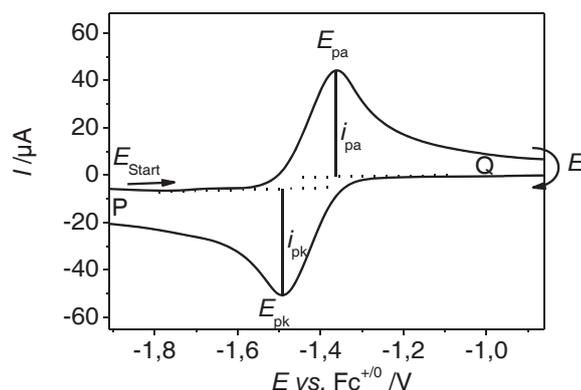


Abbildung 2: Wichtige Parameter in der Cyclovoltammetrie anhand einer typischen reversiblen Redoxwelle.

Eine elektrochemisch reversible Reaktion liegt vor, wenn der Elektronentransfer zwischen Elektrode und Analyten sehr viel schneller ist der Transport (über Diffusion) des Analyten zur Elektrodenoberfläche. Eine chemisch reversible Reaktion liegt vor, wenn die elektrochemisch generierte Verbindung stabil auf der CV-Zeitskala ist.^[11] Wichtige Parameter eines CVs sind

anodisches und kathodisches Peakpotential mit den zugehörigen Maximalströmen (Abbildung 2).

Nach der RANDLES-SEVCIK-Gleichung liefert eine Auftragung des Maximalstroms (i_p) als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit (v) den Diffusionskoeffizienten sowohl für reversible (Gleichung 2) wie irreversible Reaktionen (Gleichung 3).^[5]

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} \alpha^{1/2} A D_0^{1/2} C v^{1/2} \quad (2)$$

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) n^{3/2} \alpha^{1/2} A D_0^{1/2} C v^{1/2} \quad (3)$$

Die Zahl der übertragenen Elektronen beschreibt n , α ist ein Koeffizient für den Ladungstransfer, A die Elektrodenoberfläche und C ist die Konzentration der diffundierten Spezies. Der Diffusionskoeffizient kann experimentell über CV-Messungen in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit bestimmt werden.

Die Abhängigkeit des pH-Werts einer chemisch reversiblen *PCET*-Halbreaktion (hier beschrieben als Reduktion) kann über die NERNST-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 4).^[12]

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) - \frac{2.303mRT}{nF} \text{pH} \quad (4)$$

[Ox] ist die Konzentration der oxidierten Spezies, [Red] die Konzentration der reduzierten Spezies, E das gemessene Potential, n gibt die Anzahl übertragener Elektronen und m die Anzahl übertragener Protonen an. Bei Raumtemperatur gilt der bekannte POURBAIX-Term (Gleichung 5).^[12]

$$E = E^\circ - 0.059 \text{ mV} \frac{m}{n} \text{pH} \quad (5)$$

Ein POURBAIX-Diagramm, eine Auftragung von Halbwellenpotential (gemessen typischerweise mittels CV) als Funktion des pH-Werts, dient der Veranschaulichung von *PCET*-Reaktionen.^[13] Im pH-Wert abhängigen Bereich ermöglicht die Steigung aus E gegen den pH-Wert Aussagen über die Stöchiometrie von übertragenen Elektronen und Protonen. So spricht eine Steigung von 59 mV/pH für einen $1\text{H}^+/1\text{e}^-$ -Prozess, eine Steigung von 118 mV/pH entsprechend für einen $2\text{H}^+/1\text{e}^-$ -Prozess. Schnittpunkte aus pH-Wert abhängigen und pH-Wert unabhängigen Bereichen im POURBAIX-Diagramm ermöglichen eine Abschätzung der $\text{p}K_s$ -Werte der beteiligten Spezies. Weiterhin kennzeichnen pH-Wert unabhängige Bereiche das Redoxpotential für den reinen Elektronentransfer.^[13]

WANG und Mitarbeiter erstellten beispielsweise das POURBAIX-Diagramm des hochvalenten Eisenoxo-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{N4Py})]^{2+}$ ($\text{N4Py} = N,N$ -Bis(2-pyridylmethyl)-bis(2-pyridyl)-methylamin).^[14] Im wässrigen Medium lieferte das CV des Komplexes selbst für das $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ -Redoxpaar eine reversible Welle. Eine Steigung von 55 mV/pH im POURBAIX-Diagramm für das $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ -Redoxpaar ist konsistent mit einer $1\text{H}^+/1\text{e}^-$ -Übertragung.

Die Coulometrie wurde entwickelt um die Stoffmenge n einer oxidier- oder reduzierbaren Verbindung zu bestimmen.^[15] Durch Anlegen eines konstanten Potentials wird ein entsprechender Analyt an einer Arbeitselektrode oxidiert bzw. reduziert. Die vollständige